Condensation von Benzoylessigester mit bernsteinsaurem Natrium.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

AUGUSTUS SCHLOESSER
aus Manchester, England.

STRASSBURG
Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz
(Heitz & Mündel)
1889.

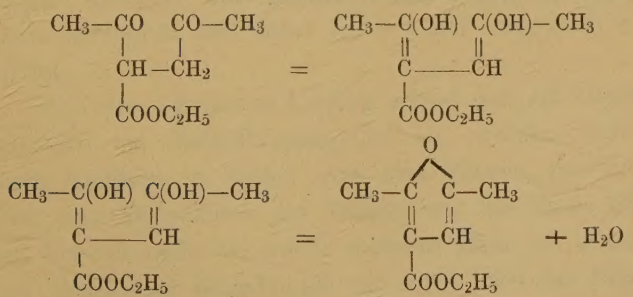
Nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Strassburg auf Anregung und unter Leitung des Hrn. Prof. Fittig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für dessen steten Rat und Beistand meinen innigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Im Jahre 1885 versuchten Fittig und v. Eynern durch Einwirkung von Aceton auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid die Terebinsäure synthetisch darzustellen; allein diese Versuche hatten nicht den gewünschten Erfolg. In der Hoffnung, dasselbe Ziel zu erreichen, ersetzten sie darauf das Aceton durch Acetessigäther[1] und bekamen den sauren Ester der Methronsäure $C_{10}H_{12}O_5$. Diese Säure spaltet, nach dem Verseifen mit Barythydrat, beim Erhitzen Kohlensäure ab und liefert die Pyrotritarsäure, deren Constitution seit langer Zeit eine Streifrage gewesen ist.

Paal[2] erhielt bei seiner Untersuchnng über die Diketone diese Säure durch Wasserabspaltung aus Acetonylacetessigäther und beschrieb sie als Dimethylfurfurancarbonsäure



[1] Ber. 18. 2526 u. Diss. Strassburg 1887.

[2] Ber. 17. 2756.

welche Formel nach der obigen Condensation nicht ohne die Annahme grosser Umlagerungen in Einklang zu bringen ist.

Es war daher sehr wichtig zu untersuchen, ob wir es hier nicht mit einer ganz allgemeinen Reaction zu thun haben; Dietzel[1] hat schon die Bernsteinsäure durch die ihr homologe Brenzweinsäure ersetzt und bekam mit Acetessigäther und Essigsäureanhydrid ähnliche Körper wie die Methronsäure und ihre Derivate, die aber eine Methylgruppe mehr enthalten. Es blieb jetzt nur übrig die Ketonsäure durch eine andere zu ersetzen; daher untersuchte ich, auf Vorschlag des Herrn Prof. Fittig, die Einwirkung von Benzoylessigäther auf bernsteinsaures Natrium in Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Ich erhielt dabei ganz analoge Körper, wie v. Eynern und Dietzel bei den obenerwähnten Condensationen bekommen hatten. Die Reaction findet, durch Zusammentreten von einem Molekül Benzoylessigäther mit einem Molekül bernsteinsaurem Natrium unter Austritt von zwei Molekülen Wasser, nach folgender Gleichung statt:

$$\underset{\text{(Benzoylessigäther)}}{C_{11}H_{12}O_3} + \underset{\text{(Bernsteinsäure)}}{C_4H_6O_4} = \underset{\text{(Phenythronsäure)}}{C_{15}H_{14}O_5} + 2\,H_2O$$

[1] Ber. 18. 3410 u. Diss. Strassburg 1887.

Einwirkung von Benzoylessigäther auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

25 gr (1 Molekül) Benzoylessigäther wurden in einem mit Kühlrohr verbundenen und von der Luftfeuchtigkeit durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossenen Kolben mit einem Molekül bei 150° C. getrocknetem bernsteinsauren Natrium und 2 Molekülen Essigsäureanhydrid 12 bis 15 Stunden auf 100° C. erhitzt. Die Reaction trat bald ein und liess sich durch Färbung der Masse und Kohlensäureentwicklung leicht wahrnehmen; nach Verlauf der oben angegebenen Zeit wurde die Masse fest, und es entwickelte sich keine Kohlensäure mehr; dann wurde abkühlen gelassen, Wasser zugegeben, der Kolben so lange geschüttelt, bis zwei Schichten sich bildeten und keine festen Partikelchen mehr vorhanden waren, und darauf die Reactionsproducte mit Aether aufgenommen. Nach Verdampfen des Aethers giebt man kohlensaures Natrium so lange hinzu, bis die wässrige Flüssigkeit, nachdem sie gut mit dem Oel in Berührung gebracht ist, eine stark alkalische Reaction zeigt, dann wird mit Aether wieder aufgenommen, welcher die Nebenproducte, d. s. Essigäther und einige schmierige neutrale Körper, die von der Zersetzung des Benzoylessigäthers herrühren und daher nicht weiter untersucht wurden, auflöst.

Aus der alkalischen Lösung schied sich auf Zusatz von Salzsäure ein dunkelbraunes Oel ab, welches sich leicht durch Autlösen in Aether von dem Wasser trennen liess. Nach dem Abdestilliren des Aethers war die Masse halb fest und krystallinisch; sie wurde mehrere Male mit Wasser auf dem Wasserbad eingedampft, um einen Theil der Essigsäure und gebildeten Benzoësäure zu entfernen, dann mit sehr wenig Wasser übergossen und bis zur neutralen Reaction

mit kohlensaurem Calcium gekocht. Das Kochen wird am zweckmässigsten im Dampfstrom vorgenommen, da das vorhandene Harz sich sehr gern an den Gefässwänden festsetzt. Nach dem Filtriren wird die erste Flüssigkeit für sich verarbeitet, weil sie sehr wenig von dem Kalksalz der neuen Säure enthält und fast ausschliesslich aus einer Lösung von benzoë- und essigsaurem Kalk besteht. Das schwerlösliche Kalksalz der neuen Säure (saurer Ester der Phenythronsäure) wird jetzt durch langes und wiederholtes Kochen des Harzes mit viel Wasser in Lösung gebracht; beim Eindampfen dieser Laugen scheidet sich das Salz schon zum Theil in der Hitze als warzenähnliche Krystallaggregate ab, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten kann.

Die Ausbeute an Phenythronsäure beträgt 5% der theoretischen.

Phenythronestersäure $C_{15}H_{14}O_5$.

Das aus dem Reactionsproducte gewonnene Kalksalz wurde in heissem Wasser gelöst oder suspendirt und Salzsäure im Ueberschuss zugegeben; die Säure fiel als Oel heraus, welches aber bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Diese Säure war in heissem sowohl wie in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform und unlöslich in Schwefelkohlenstoff; sie musste deswegen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden, woraus man sie in Nadeln erhält.

Nach der zweiten Krystallisation wurde der Schmelzpunkt der trockenen Säure bei 112,5° C. (uncorr.) gefunden; in Wasser ist sie schon unter 100° C. flüssig.

Nachdem die Säure im Vacuum und schliesslich bei 100° C. getrocknet war, gab sie bei der Analyse die folgenden Zahlen:

I. 0,2409 gr gaben 0,5834 gr CO_2 und 0,1216 gr H_2O.
II. 0,2312 gr gaben 0,5567 gr CO_2 und 0,1095 gr H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_5$	Gefunden	
	I.	II.
C = 65,69 %	C = 66,04	65,65 %
H = 5,10 %	H = 5,60	5,25 %

Es hat sich demnach ein Molekül Bernsteinsäure mit einem Molekül Benzoylessigäther unter Austritt von zwei Molekülen Wasser condensirt:

$$C_{11}H_{12}O_3 + C_4H_6O_4 = C_{15}H_{14}O_5 + 2\,H_2O.$$

Diese Säure ist einbasisch und lässt sic unter Abspaltung von Alkohol, leicht in eine zweibasische Säure von der Formel $C_{13}H_{10}O_5$ durch Kochen mit Barythydrat überführen; daher ist sie die Estersäure einer zweibasischen Säure, welche ich, auf Vorschlag des Herrn Prof. Fittig, als „Phenythronsäure" bezeichne.

Phenythronestersaures Calcium $(C_{15}H_{13}O_5)_2Ca + 3\,H_2O$.

Das Kalksalz wurde aus dem ursprünglichen Reactionsproducte, wie oben beschrieben, durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk und Auflösen in viel kochendem Wasser dargestellt; beim Eindampfen der wässrigen Flüssigkeit erhält man es in krystallinischen Aggregaten, welche aus gewöhnlichem Weingeist umkrystallisirt werden müssen, woraus es in kleinen Nadeln sich absetzt, welche drei Molekül Wasser enthalten. Das Krystallwasser verliert es vollständig bei 100° C.

Das lufttrockene Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,3015 gr verloren bei 100° C. 0,026 gr und gaben 0.0647 gr $CaSO_4$.

II. 0,2701 gr bei 100° C. getrocknetes Salz lieferte 0,0636 gr $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_{15}H_{13}O_5)_2Ca$	Gefunden	
	I.	II.
Ca = 6,82 %	Ca = 6,90 %	Ca = 6,92 %
Berechnet für 3 Mol. H_2O	Gefunden	
H_2O = 8,44 %	H_2O = 8,62 %	

Phenythronestersaures Baryum $(C_{15}H_{13}O_5)_2Ba + H_2O$.

Die Säure wurde mit Wasser übergossen und bis zur neutralen Reaction mit überschüssigem kohlensaurem Baryum gekocht, dann von dem zurückbleibenden kohlensauren Baryum filtrirt, welches mit Wasser gut ausgekocht werden muss. Das Filtrat mit dem Waschwasser wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, worauf das Salz beim Erkalten in rhombischen Tafeln mit einem Molekül Wasser auskrystallisirte.

Es verliert sein Krystallwasser bei 100° C. und wird schon bei 110° C. zersetzt.

0,2525 gr verloren bei 100° C. 0,0055 gr und gaben 0,0839 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{15}H_{13}O_5)_2Ba$	Gefunden
Ba = 20,05 %	Ba = 19,97 %
Berechnet für 1 Mol. H_2O	Gefunden
H_2O = 2,56 %	H_2O = 2,18 %

Phenythronestersaures Silber $C_{15}H_{13}O_5Ag$.

Dieses Salz wurde aus dem Kalksalz durch Auflösen in Wasser und Zusatz von überschüssigem salpetersaurem Silber dargestellt. Es fällt sofort als weisser Niederschlag aus, welcher nicht krystallinisch ist, sondern wie Chlorsilber aussieht. Es wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und vor der Analyse bis zu constantem Gewicht auf 65° C. erhitzt. Das Salz löst sich in heissem Wasser leichter als in kaltem auf, setzt sich aber in amorpher Form wieder ab.

Gegen das Licht ist es sehr beständig und färbt sich erst nach mehreren Tagen. Es kann auch längere Zeit mit Wasser ohne Zersetzung gekocht werden.

I. 0,2832 gr gaben 0,4867 gr CO_2, 0,0883 gr H_2O und 0,0785 gr Ag.
II. 0,2378 gr gaben 0,067 gr Ag.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_5Ag$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 47,24 %	C = 46,86	— %
H = 3,41 %	H = 3,46	— %
Ag = 28,34 %	Ag = 27,72	28,17 %

Verseifung der Phenythronestersäure.

Das Kalksalz der Phenythronestersäure wurde in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben zwei Stunden lang mit überschüssiger reiner Barythydratlösung gekocht; das schwerlösliche Kalksalz ging nun sehr bald als Baryumsalz der neuen Säure in Lösung und liess Kalkhydrat zurück, welches abfiltrirt werden musste.

Aus dieser Lösung fällt beim Ansäuren mit Salzsäure die Phenythronsäure aus, welche sich aus heissem Wasser gut zu langen seideartigen Nadeln umkrystallisiren lässt.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, weniger in kaltem, sehr leicht in Alkohol, aber unlöslich Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol.

Wenn die Phenythronsäure mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge Wasser gekocht wird, so wandelt sie sich in ein schweres, wenig lösliches Pulver um, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Wasser die Nadeln leicht wieder erzeugt werden können.

Die bei 100° C. getrocknete Säure zeigte den Schmelzpunkt 192 bis 193° C. (uncorr.).

I. 0,2521 gr gaben 0,5896 gr CO_2 und 0,0915 gr H_2O.
II. 0,2277 gr gaben 0,5310 gr CO_2 und 0,0852 gr H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_5$	Gefunden I.	II.
C = 63,41 %	C = 63,78	63,60 %
H = 4,06 %	H = 4,03	4,15 %

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel $C_{13}H_{10}O_5$. Die Phenytronsäure ist, wie zu erwarten war, zweibasisch.

Neutrales phenythronsaures Calcium $C_{13}H_8O_5Ca$.

Das Salz wurde durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kalk dargestellt; zu dem Zweck wurde die Säure in Wasser aufgelöst und reiner kohlensaurer Kalk im Ueberschuss zugegeben; das Ganze wurde dann bis zur neutralen Reaction gekocht. Nach dem Abfiltriren des unveränderten kohlensauren Kalks wurde die Lösung so weit eingedampft, bis das Salz sich abgeschieden hatte. Es konnte in gut definirten Krystallen nicht erhalten werden, weil es in heissem und kaltem Wasser in gleichen Mengen löslich war; es schied sich immer in weissen Krystallaggregaten, gewöhnlich an der Oberfläche der wässrigen Flüssigkeit ab; dieselbe Erscheinung lässt sich auch beim Eindampfen im Vacuum wahrnehmen. Ein Gewichtstheil des Salzes löst sich in ungefähr 20 Gewichtstheilen Wasser auf.

Das so erhaltene Salz verliert seine drei Moleküle Krystallwasser bei 170° C.

I. 0,2235 gr lufttrockenes Salz verloren 0,0334 gr bei 170° C. und gaben 0,0900 gr $CaSO_4$.

II. 0,2008 gr lufttrockenes Salz verloren 0,0315 gr.

Berechnet für $C_{13}H_8O_5Ca$	Gefunden I.	II.
Ca = 14,08 %	Ca = 13,92	— %
H_2O = 15,97 %	H_2O = 14,94	15,68 %

Das Wasser ist für 3 Moleküle berechnet.

Neutrales phenythronsaures Baryum $C_{13}H_8O_5Ba$.

Dieses Salz wurde in ähnlicher Weise wie das Kalksalz dargestellt; die Säure wurde in Wasser aufgelöst, mit kohlensaurem Baryum in der Hitze neutralisirt und der Ueberschuss des kohlensauren Baryums abfiltrirt. Das Filtrat musste hier ganz bis zur Trockene eingedampft werden, weil selbst bei Gegenwart von nur wenig Wasser das Salz sich nicht abscheidet, sondern eine syrupartige Masse bildet. Andere Lösungsmittel wurden dann gesucht, aber ohne Erfolg. Da das Salz in Alkohol unlöslich ist, wurde versucht, es mit Alkohol aus der wässrigen Lösung zu fällen, aber nach diesem Verfahren erhält man nur ein feines Pulver. Auch aus heissem verdünnten Alkohol (gleiche Volumina Alkohol und Wasser) krystallisirte es nicht, sondern schied sich als dickölige concentrirte wässrige Lösung ab.

Da es unmöglich war, das Salz in einer gut krystallisirten Form zu bekommen, wurde es so zur Analyse angewendet, wie es zuerst aus der wässrigen Flüssigkeit durch Eindampfen gewonnen war.

Das Salz enthält ein Molekül Wasser, welches sich bei 165° C. nicht vollständig entfernen lässt.

I. 0,2971 gr im Vacuum getrocknetes Salz verloren bei 165° C. 0,0108 gr und gaben 0,1733 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_8O_5Ba + H_2O$	Gefunden
Ba = 34,33 %	Ba = 34,29 %
H_2O = 4,51 %	H_2O = 3,63 %

Hier wurde das Baryum auf das wasserhaltige Salz berechnet, weil die letzten Spuren des Wassers sich sehr schwer austreiben lassen.

Neutrales phenythronsaures Silber $C_{13}H_8O_5Ag_2$.

Das Calciumsalz wurde in Wasser aufgelöst und etwas mehr als die berechnete Menge salpetersauren Silbers zugegeben; sofort fiel ein weisser amorpher Niederschlag aus, welcher aber durch Umrühren mit dem Glasstab bald krystallinisch wurde. Dieser wurde abfiltrirt, gewaschen, auf Filtrirpapier dann im Exsiccator und schliesslich bei 100° C. getrocknet und zur Analyse verwendet.

In heissem Wasser ist es fast unlöslich und kann damit ohne sich zu färben, längere Zeit gekocht werden; dem Lichte ausgesetzt aber färbt es sich ziemlich rasch.

I. 0,2507 gr gaben 0,3135 gr CO_2, 0,0414 gr H_2O und 0,1166 gr Ag.
II. 0,2108 gr gaben 0,0983 gr Ag.

Berechnet für $C_{13}H_8O_5Ag_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 33,91 %	C = 34,10	— %
H = 1,74 %	H = 1,83	— %
Ag = 46,95 %	Ag = 46,51	46,63 %

Phenythronsäurediathyläther $C_{17}H_{18}O_5$.

Die Phenythronsäure wurde in einem mit Rückflusskühler verbundenen und von der Luftfeuchtigkeit durch ein Chlorcalciumrohr abgesperrten Kolben, in absolutem Alkohol aufgelöst und mit Salzsäuregas bei 0° C. gesättigt. Nach der Sättigung liess ich die Lösung bei 0° C. einige Stunden stehen; dann wurde der Kolben so lange im Wasserbade erhitzt, bis alle Salzsäure entwichen war, und der noch vorhandene Alkohol im Kochsalzbade abdestillirt. Der Rückstand bestand aus einem braunem Oel, welches durch Zusatz von eiskaltem Wasser zu einer festen Masse erstarrte; diese wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in Aether aufgelöst

und mit verdünntem kohlensauren Natrium durchgeschüttelt; nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Ester giebt gut ausgebildete Krystalle von rhombischem Habitus, die eine schwach gelbe Farbe beibehielten, trotzdem sie vielmals aus Alkohol umkrystallisirt waren. Er schmilzt bei 44,5° C.

Die Krystalle wurden pulverisirt, im Vacuum getrocknet und analysirt.

I. 0,2525 gr gaben 0,6226 gr CO_2 und * gr H_2O.
II. 0,2545 gr gaben 0,6291 gr CO_2 und 0,1322 gr H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 67,55 %	C = 67,25	67,41 %
H = 5,96 %	H = —	5,77 %

* Wasserstoffbestimmung verunglückt.

Der Phenythronsäurediäthyläther wurde auch aus der Phenythronestersäure in gleicher Weise dargestellt. Er hatte denselben Schmelzpunkt, krystallisirte ebenso und besass auch die sonstigen Eigenschaften des aus der Phenythronsäure gewonnenen Aethers; so dass die beiden Körper als identisch angesehen werden müssen.

Verseifen des Phenythronsäurediäthyläthers.

Der neutrale Aether wurde in Alkohol aufgelöst, mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz abgekühlt und dann die berechnete Menge (um eine Aethylgruppe herauszunehmen) abgekühlten alkoholischen Kalis langsam und in kleinen Portionen hinzugegeben. Nachdem die Masse ungefähr zwei Stunden in der Kältemischung gestanden hatte, wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in kaltes Wasser

gegossen, mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und der unveränderte Ester mit Aether ausgeschüttelt. Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu der alkalischen Lösung fiel eine weisse, feste, in Wasser schwer lösliche Säure aus, welche abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wurde.

Da sie nur innerhalb mehrerer Grade schmolz, lag die Vermutung sehr nahe, dass sie aus zwei Säuren bestände; daher wurde sie durch Kochen mit Wasser und kohlensaurem Calcium in ihr Kalksalz umgewandelt, welches sich aus Wasser umkrystallisiren liess.

Beim Eindampfen setzte sich zuerst ein schwer lösliches Salz aus der wässrigen Lösung ab; dieses wurde abfiltrirt, gewaschen, in Wasser aufgelöst und die Säure durch Zusatz von Salzsäure freigemacht. Die so gewonnene Säure zeigte den Schmelzpunkt 112 bis 113° C.; sie schmolz unter siedendem Wasser; ihr Calciumsalz war in Alkohol löslich, in Wasser schwer löslich. Es kann danach kein Zweifel sein, dass sie mit der oben beschriebenen, bei der Reaction direct gebildeten Phenythronestersäure identisch war.

Die wässrigen Mutterlaugen des Calciumsalzes wurden weiter eingedampft und lieferten ein sehr leicht lösliches Salz, dessen Säure die sämmtlichen Eigenschaften der Phenythronsäure besass. Andere Körper waren nicht vorhanden.

Durch vorsichtige Verseifung des Phenythronsäurediäthyläthers entsteht also neben Phenythronsäure nur die obige Phenythronestersäure.

Destillation der Phenythronsäure.

Wenn die Phenythronsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird, spaltet sie Kohlensäure ab und liefert eine einbasische Säure und einen neutralen Körper.

Sie wurde in einem Reagensglas bis auf 210° C. er-

hitzt, es fand eine stürmische Kohlensäureentwicklung statt, und die Masse färbte sich stark braun.

Nach dieser Methode wird aber sehr viel von dem neutralen flüchtigen Körper, durch Abspaltung von zwei Carboxylgruppen, und so gut wie gar keine einbasische Säure gebildet.

Daher wurde es vorgezogen, die Phenythronsäure aus einem knieförmig gebogenen Röhrchen in Portionen von ca. 5 gr, über freier Flamme so schnell wie möglich zu destilliren; die Vorlage muss, wegen der Bildung des neutralen, schwerer condensirbaren Körpers, gut abgekühlt werden.

Das Destillat, eine halbfeste, röthlich gefärbte Masse, wurde bis zur bleibenden alkalischen Reaction mit kohlensaurem Natrium gelinde erwärmt und durchgeschüttelt und aus der alkalischen Flüssigkeit der neutrale Körper durch Aufnehmen in Aether entfernt. Dann wurde mit Salzsäure angesäuert. Es fiel eine weisse, krystallinische, in Wasser unlösliche Säure sofort heraus; diese wurde abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und untersucht.

Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin und musste daher aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden, woraus sie in langen weissen Nadeln erhalten wurde. Die im Vacuum getrocknete Säure zeigte den Schmelzpunkt 144 bis 145° C.

Diese Säure bezeichne ich auf Vorschlag des Herrn Prof. Fittig als „Phenuvinsäure".

0,2081 gr gaben 0,5457 gr CO_2 und 0,0896 gr H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}C_3$	Gefunden
C = 71,29 %	C = 71,50 %
H = 4,95 %	H = 4,78 %

Phenuvinsaures Calcium $(C_{12}H_9O_3)_2$ Ca.

Die Säure wurde in einem Kolben mit Wasser und kohlensaurem Calcium bis zur neutralen Reaction gekocht. Nach dem Abfiltriren und Waschen des überschüssigen kohlensauren Kalks wurde das Filtrat, da das Salz in Wasser sehr wenig und ebenso leicht in heissem wie in kaltem Wasser löslich ist, so weit eingedampft, bis viel von dem Salz sich abgesetzt hatte. Wenn die Lösung im Vacuum concentrirt wird, krystallisirt das Salz in kurzen Nadeln, fällt aber als eine krystallinische Masse aus der heissen Lösung heraus.

Es enthält zwei Molekül Wasser, die bei 180° C. abgegeben werden.

0,2804 gr gaben bei 160° C. 0,0209 gr H_2O und 0,0798 gr $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_{12}H_9O_3)_2Ca$	Gefunden
Ca = 9,05 %	Ca = 9,04 %
H_2O (für 2 Mol.) = 7,53 %	H_2O = 7,45 %

Phenuvinsaures Baryum $(C_{12}H_9O_3)_2Ba$.

Dargestellt auf ähnliche Weise wie das Calciumsalz. Die Säure wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, nach Abfiltriren des unveränderten kohlensauren Baryums musste die Lösung weit eingedampft werden, weil das Salz in Wasser sehr leicht löslich ist und nur ein geringer Unterschied zwischen der Löslichkeit in heissem oder kaltem Wasser besteht. Aus der heissen Lösung fällt es als krystallinische Aggregate heraus; aber bei langsamem Auskrystallisiren nimmt es die Form von Nadeln an.

Es enthält ein Molekül Wasser, welches bei 140° C. abgegeben wird; wenn man das Salz bis auf 160° C. erhitzt, wird es unter Zersetzung schwarz.

0,1953 gr gaben 0,0068 gr H_2O und 0,0808 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{12}H_9O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba = 25,41 %	Ba = 25,19 %
H_2O (für 1 Mol.) = 3,23 %	H_2O = 3,48 %

Phenuvinsaures Silber $C_{12}H_9O_3Ag$.

Das Salz wurde aus dem Calciumsalz durch Fällung mit einem kleinen Ueberschuss von salpetersaurem Silber dargestellt. Es fiel als ein weisser Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, mit Wasser gut gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser aber etwas leichter in heissem, woraus es wieder als amorpher Niederschlag sich absetzt. Man kann es, ohne Farbeveränderung, einige Minuten mit Wasser kochen. Am Lichte bräunt es sich erst nach langem Stehen.

I. 0,2205 gr gaben 0,3770 gr CO_2 und 0,0585 gr H_2O.
II. 0,2209 gr gaben 0,0764 gr Ag.

Berechnet für $C_{12}H_9O_3Ag$	Gefunden
C = 46,60 %	C = 46,62 — %
H = 2,91 %	H = 2,94 — %
Ag = 34,95 %	Ag = 34,58 %

Phenyltetrylon $C_{11}H_{10}O$.

Wenn man die Phenytronsäure der langsamen Destillation unterwirft, so werden die zwei Carbonylgruppen abgespalten, und es entsteht das Phenyltetrylon. Der Körper wurde immer gleichzeitig mit der Phenuvinsäure in dem Destillat der Phenythronsäure gefunden und durch folgenden Process isolirt: Das Destillat wurde mit Wasser übergossen, mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und so lange gelinde erwärmt und geschüttelt, bis keine Kohlensäureent-

wicklung mehr wahrzunehmen war; aus dieser Lösung des phenuvinsauren Natriums kann man mit Aether das Phenyltetrylon entfernen, welches nach dem Verjagen des Lösungsmittels als ein stark gefärbtes Oel zurückbleibt. Dieses kann man durch Destillation mit Wasserdämpfen sehr leicht reinigen. Es geht mit dem Wasser als ein hellgelbes Oel über, welches man ohne Schwierigkeit durch Trocknen mit kohlensaurem Kalium oder in Gegenwart sogar von viel Wasser durch Einwerfen eines Krystalls zum Erstarren bringen kann.

Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether und Ligroin. Es wurde aus Alkohol umkrystallisirt, woraus man es in weissen Nadeln oder bei langsamem Abscheiden in farblosen, durchsichtigen Säulen oder Prismen erhält: diese haben nach dem Abpressen und Trocknen neben Schwefelsäure den Schmelzpunkt 39,5 bis 40° C.

Das Phenyltetrylon ist sowohl mit Wasserdämpfen als auch im trockenen Zustand flüchtig und besitzt einen charakteristischen aromatischen Geruch, woran es sich sehr leicht erkennen lässt.

Beim längeren Stehen findet eine scheinbare Zersetzung statt, und die prachtvollen Krystalle zerfallen zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit, welche denselben Geruch noch beibehält.

I. 0,2500 gr des gut krystallisirten Körpers gaben 0,7691 gr CO_2 und 0,1390 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O$	Gefunden
C = 83,54 %	C = 83,88 %
H = 6,33 %	H = 6,18 %

Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf Phenyltetrylon.

Alle Versuche, aus dem Phenyltetrylon Verbindungen mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin darzustellen, waren resultatlos.

Interessant aber ist es, dass das gelbe Oel, in welches das Phenyltetrylon beim Stehen in offenen Gefässen sich verwandelt, mit Phenylhydrazin reagirt und damit eine prachtvoll krystallisirte Verbindung giebt, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, bei 165° C. anfängt zu schmelzen und sich bei 175° C. unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt. Diese Verbindung wurde nur in kleinen Mengen erhalten und konnte deswegen vorläufig nicht untersucht werden.

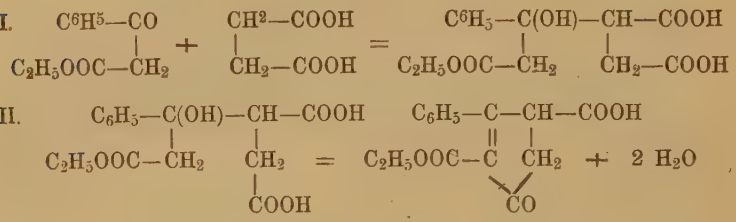
Theoretische Betrachtungen.

Aus den soeben beschriebenen Versuchen sehen wir, dass man es hier mit einer ganz allgemeinen Reaction für die Condensation von β-Ketonsäuren mit zweibasischen Säuren zu thun hat. Zuerst hat v. Eynern die Reaction mit Acetessigäther und bernsteinsaurem Natrium ausgeführt; dann hat Dietzel die Bernsteinsäure mit Brenzweinsäure vertauscht; und jetzt ist statt Acetessigester Benzoylessigäther angewendet.

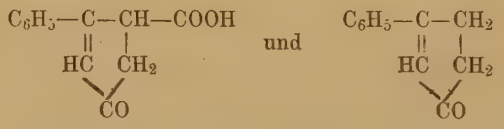
In allen drei Fällen entstehen ganz analoge Körper, welche ähnliche Constitutionsformeln besitzen müssen.

Die Condensation zwischen Benzoylessigäther und Bernsteinsäure findet durch Zusammentreten von gleichen Mole-

külen unter Austritt von zwei Molekülen Wasser wahrscheinlich in folgender Weise statt:



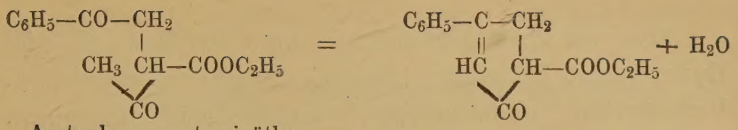
Bei der ersten Gleichung haben wir eine einfache Aldolcondensation unter Bildung einer Oxysäure, welche nicht beständig ist und sofort zwei Moleküle Wasser abgiebt, wie in der zweiten Reaction angedeutet wird. Die entstandene Verbindung ist die Estersäure der Phenyltetrylondicarbonsäure. Durch Kohlensäureabspaltung bekommen wir die Phenuvinsäure und das Phenyltetrylon, einen neutralen Körper, denen danach folgende Formeln zukommen müssen.



Paal[1] erhielt aus dem Acetophenonacetessigäther mit Salzsäure eine der Phenythronsäure isomere Säure, welche er als „Phenylmethylfurfurancarbonsäure“ bezeichnete; bei der Destillation dieser Säure bekam er denselben neutralen Körper — nach Paal Phenylmethylfurfuran —, welcher aus der Phenythronsäure durch Kohlensäureabspaltung entsteht. Diese Thatsachen sind aber viel besser verständlich, wenn man statt der Furfuranformeln von Paal die Tetrylonformeln zu Grunde legt:

---

[1] Ber. 17. 2762.

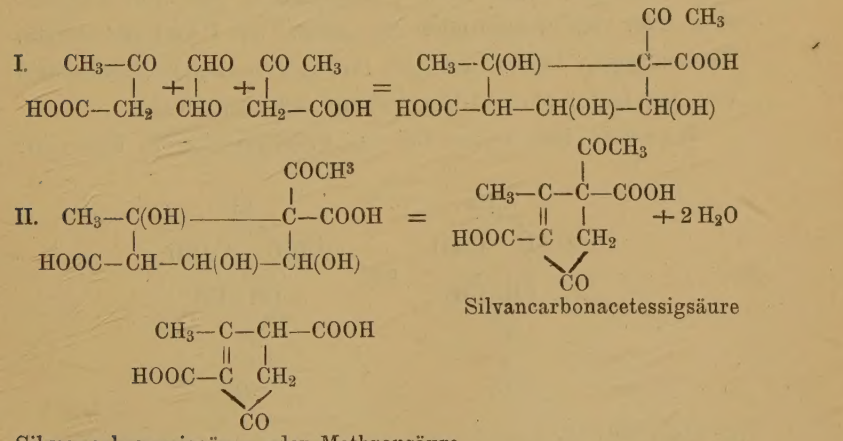


Acetophenonacetessigäther.

Polonowski[1] hat vor kurzem die Condensation von Glyoxal mit Acetessigäther studirt und bekam eine Säure, welche er als Silvancarbonessigsäure bezeichnete und als isomer mit der Methronsäure betrachtete.

Wenn man die Eigenschaften der zwei Säuren vergleicht, bleibt kein Zweifel übrig, dass sie identisch sind, was auch Fittig und Hantzsch[2] durch ihre Untersuchungen bewiesen haben.

Die Condensation lässt sich bei Zugrundelegung der Fittig'schen Anschauung durch Aldolcondensation und spätere Abspaltung von Wasser und Acetyl sehr gut formuliren:



Silvancarbonacetessigsäure

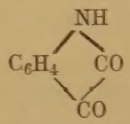
Silvancarbonessigsäure oder Methronsäure.

---

[1] Ann. 246. 1.

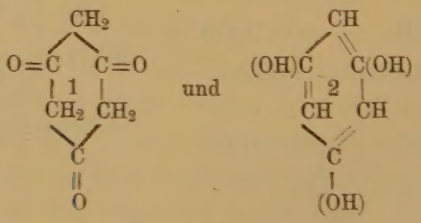
[2] Ber. 21. 3189.

Dass wir keine Verbindungen mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin bekommen, könnte von dem merkwürdigen Verhalten der Carbonylgruppen in ringförmigen Verbindungen herrühren, wie es z. B. Baeyer beim Isatin beobachtet hat, welches er mit OH schreibt, ohne dass er mit Essigsäureanhydrid eine entsprechende Verbindung bekommen kann. Allerdings giebt das Isatin mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung,[1] aber in dieser soll das Radical C_2H_3O nach Baeyer am Stickstoff gebunden sein; es verhält sich das Isatin also gegen Essigsäureanhydrid wie



So könnte das Phenyltetrylon die Verbindung mit C(OH) sein und deshalb keine Verbindungen mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin, wohl aber Verbindungen mit vier Wasserstoff- oder vier Bromatomen etc. geben (wie Paal bei einigen Verbindungen beobachtet hat) und gegen Essigsäureanhydrid wie das Isatin als CO-Verbindung sich verhalten.

Baeyer hält ferner für das Phloroglucin die Formeln:



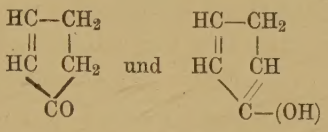
für identisch; es verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie ein Körper, der nach Formel 2 constituirt ist; gegen Hydro-

---

[1] Ber. 11. 585.

xylamin oder Ammoniak aber wie einer, dem die Formel 1 zukommt.

Wenn wir diese Anschauung annehmen, können wir die zwei Ringe



auch als identisch betrachten.

Curriculum vitae.

Ich, Augustus Schloesser, bin zu Fallowfield, Manchester, am 9. Mai 1865 als Sohn des Kaufmannes C. R. F. Schloesser geboren. Von meinem sechsten Lebensjahre ab besuchte ich in meiner Heimatstadt eine Elementarschule, welche ich im neunten Jahre verliess, um in die „Victoria Park School“ in Manchester einzutreten. Nachdem ich letztgenannte Schule absolvirt hatte, begab ich mich zur weiteren Fortbildung nach Hannover, und zwar blieb ich daselbst bis zu meinem 17. Jahre. In diesem Jahre wurde ich in Owens-College, Manchester, Student und liess mich im Wintersemester 1882/83 an der Victoria University zu Manchester immatriculiren, wo ich in 1885 mein Examen als Bachelor of Science (Honours School of Chemistry) bestand.

Im Wintersemester 1885/86 begab ich mich zur weiteren Ausbildung meiner Kenntnisse nach Deutschland, und zwar liess ich mich an der Universität Strassburg aufnehmen. Ich verbrachte hier sechs Semester, worauf ich nach Beendigung meiner Promotionsarbeit in „The Heriot Watt College“ zu Edinburgh eine Assistentenstelle annahm, die ich jetzt noch bekleide.

Während meiner Studienzeit in Strassburg genoss ich den Unterricht der Herren Prof. Benecke, Bücking, Fittig und Kundt. Es sei mir auch an dieser Stelle vergönnt, meinen hochverehrten Lehrern meinen bleibenden Dank auszusprechen.